

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07278360
PUBLICATION DATE : 24-10-95

APPLICATION DATE : 08-04-94
APPLICATION NUMBER : 06070810

APPLICANT : UBE IND LTD;

INVENTOR : WADA TATSURO;

INT.CL. : C08L 23/00 C08J 3/24 C08L 21/00 C08L 21/00 C08L 77/00 C08L101/00

TITLE : FIBER-REINFORCED ELASTOMER AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a fiber-reinforced elastomer low in the anisotropy of both modulus and fatigue resistance, producible continuously in an unmanned state.

CONSTITUTION: Firstly, a fiber-reinforced thermoplastic composition is prepared by dispersing a thermoplastic polyamide in a finely fibrous fashion in a matrix composed of a polyolefin and an elastomer so as to bind the fine fibers to the matrix through a silane coupling agent. Next, this composition is kneaded with the additional elastomer to obtain the objective fiber-reinforced elastomer so as to comprise 100 pts.wt. of the elastomer, 1-40 pts.wt. of the polyolefin, and 1-70 pts.wt. of the thermoplastic polyamide.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-278360

(43) 公開日 平成7年(1995)10月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/00	L C V			
C 0 8 J 3/24	C E Q A			
	Z			
C 0 8 L 21/00	L B G			
	L B T			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-70810

(22) 出願日 平成6年(1994)4月8日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 山本 新治

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内

(72) 発明者 藤井 一良

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内

(72) 発明者 栗原 秀夫

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維強化弾性体及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】ポリオレフィンとエラストマーからなるマトリックス中に、熱可塑性ポリアミドが微細繊維状に分散しており、該微細繊維がシランカップリング剤を介してマトリックスと結合している繊維強化熱可塑性組成物に、追加のエラストマーを混練して、エラストマー100重量部に対して、ポリオレフィンが1〜40重量部、熱可塑性ポリアミドが1〜70重量部となるようにした繊維強化弾性体。

【効果】モジュラス及び耐疲労性の方向性が少ない。無人で連続的に製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 繊維強化熱可塑性組成物、即ち(a) ポリオレフィン、(b) 第1のエラストマー、(c) 主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマー、からなる組成物であって、(a)成分と(b)成分がマトリックスを構成しており、該マトリックス中に(c)成分が微細な繊維として分散しており、且つ、(c)成分が、(a)成分、及び(b)成分と結合している組成物、及び

(B) 第2のエラストマー、を混練してなる繊維強化弾性体であって、且つ第1と第2のエラストマーの合計量100重量部に対し、

ポリオレフィンの割合・・・1～40重量部、

主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマーの微細な繊維の割合・・・1～70重量部、

である繊維強化弾性体。

【請求項2】(A) 繊維強化熱可塑性組成物、即ち(a) ポリオレフィン、(b) 第1のエラストマー、(c) 主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマー、からなる組成物であって、(a)成分と(b)成分がマトリックスを構成しており、該マトリックス中に(c)成分が微細な繊維として分散しており、且つ、(c)成分が、(a)成分、及び(b)成分と結合している組成物、及び

(B) 第2のエラストマー、を混練してなる繊維強化弾性体であって、第1と第2のエラストマーの合計量100重量部に対し、

ポリオレフィンの割合・・・1～40重量部、

主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマーの微細な繊維の割合・・・1～70重量部、であり、

且つ第1のエラストマー及び／又は第2のエラストマーが加硫されている、繊維強化弾性体。

【請求項3】主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマーの微細な繊維が0.05～1.0 μ mの平均径を有する請求項第1項又は第2項に記載の繊維強化弾性体。

【請求項4】第1のエラストマー及び／又は第2のエラストマーが加硫可能なゴムである、請求項第1項～第3項のいずれかに記載の繊維強化弾性体。

【請求項5】第1のエラストマー及び／又は第2のエラストマーが熱可塑性エラストマーである、請求項第1項～第3項のいずれかに記載の繊維強化弾性体。

【請求項6】繊維強化熱可塑性組成物中のポリオレフィンが50℃以上の軟化点又は80℃～250℃の範囲の融点を有している請求項第1項～第5項のいずれかに記載の繊維強化弾性体。

【請求項7】(A) 繊維強化熱可塑性組成物、即ち(a) ポリオレフィン、(b) 第1のエラストマー、(c) 主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマー、からなる組成物であって、(a)成分と(b)成分がマトリックスを構成しており、該マトリックス中に(c)成分が微細な繊維として分散しており、且つ、(c)成分が、(a)成分、及び(b)成分と結合している繊維強化熱可塑性組成物、及び

(B) 第2のエラストマー、を混練する、請求項第1項に記載の繊維強化弾性体の製造方法。

【請求項8】(A) 繊維強化熱可塑性組成物、即ち(a) ポリオレフィン、(b) 第1のエラストマー、(c) 主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマー、からなる組成物であって、(a)成分と(b)成分がマトリックスを構成しており、該マトリックス中に(c)成分が微細な繊維として分散しており、且つ、(c)成分が、(a)成分、及び(b)成分と結合している繊維強化熱可塑性組成物、及び

(B) 第2のエラストマー、

(C) 加硫剤、を混練し、次いでこれを加硫する、請求項第2項に記載の繊維強化弾性体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、作業性がよく、モジュラス及び強度に優れた繊維強化弾性体に関する。本発明の繊維強化弾性体は、タイヤにおけるドレッドやサイドウォール等のタイヤ外部部材、カーカス、ビード、ベルト、チェーフアー等のタイヤ内部部材や、ホース、ベルト、ゴムロール、ゴムクローラー等の工業製品に好ましく用いられる。

【0002】

【従来の技術】従来は、天然ゴムやポリイソブレン、ポリブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等の加硫可能なゴム中に短繊維を分散させモジュラスや強度等を改善した組成物、即ち繊維強化弾性体は、エラストマーにナイロン、ポリエステル、ビニロン等の短繊維を配合し、必要に応じて加硫するという方法で製造されてきた。

【0003】かかる方法により得られる繊維強化弾性体は、自動車のタイヤ部材等として用いるには、強度や伸びが不足していたので、これらの点を改善した繊維強化弾性体が求められていた。このような要求に応える繊維強化弾性体として、例えば、ナイロン等の短繊維がサブ μ の平均繊維径を有する微細な繊維である繊維強化弾性体が提案された。かかる繊維強化弾性体は、例えば、加硫可能なゴムとナイロン及び結合剤をナイロンの融点以上の温度で熔融混練し、得られた混練物を当該ナイロンの融点以上の温度で紐状に押し出し、得られた紐状物を延伸又は圧延するという方法により得られる繊維強化ゴム及びこれに追加の加硫可能なゴム及び加硫剤を配合し加硫するという方法で得られる。かかる製法において結合剤としてレゾール型アルキルフェノールホルムアルデヒド系樹脂の初期縮合物を用いた製法は特開昭58-79037に、結合剤としてノボラック型アルキルフェノールホルムアルデヒド系樹脂の初期縮合物を用いた製法は特開昭59-43041に、結合剤としてシランカップリング剤を用いた製法は特開昭61-225858に記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記の繊維強化ゴムは、引張強度やモジュラスに優れるだけでなく、高い引き裂き抵抗性を有しており、且つ伸びも大きいという特徴を有する。しかし、上記の繊維強化ゴムは加硫可能なゴム中にナイロン等の微細な繊維が分散した構造を有しているので、ペレット化は極めて困難でありシート状或いは塊状でしか得られなかった。又、ナイロンを大量に配合した場合、極めて固くなるという問題もあった。このため、この繊維強化ゴムは、他の加硫可能なゴムや加硫剤と配合するとき人手により切断しなければならず、また、繊維強化ゴム中のナイロンの繊維や加硫可能なゴムが十分に分散しないことがあった。これを防止するためには、混練時間を延長したり、繊維強化ゴムを加温し軟化させてから加硫可能なゴム等を配合したりする等する必要があり、このことが強化弾性体の生産性の低下やコスト上昇の原因となってきた。この繊維強化ゴムは、繊維の配向方向のモジュラスや耐疲労性は高いものの、繊維の配向方向と直角の方向のモジュラスや耐疲労性は極めて低いという問題があった。本発明は、これらの問題を解決し、生産性に優れ且つ低コストで製造でき、且つモジュラスや耐疲労性についても繊維の配向方向とこれと直角の方向とで差が少ない繊維強化弾性体、及びその製造法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題解決のための手段】本発明は、

(A) 繊維強化熱可塑性組成物、即ち (a) ポリオレフィン、(b) 第1のエラストマー、(c) 主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマー、からなる組成物であって、(a) 成分と (b) 成分がマトリックスを構成しており、該マトリックス中に (c) 成分が微細な繊維として分散しており、且つ、(c) 成分が、(a) 成分、及び (b) 成分と結合している繊維強化熱可塑性組成物、及び
(B) 第2のエラストマー、を混練してなる繊維強化弾性体であって、且つ、第1と第2のエラストマーの合計量100重量部に対し、ポリオレフィンの割合・・・1～40重量部、主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマーの微細な繊維の割合・・・1～70重量部、である繊維強化弾性体、及びその製造方法に関する。又、本発明は、

(A) 繊維強化熱可塑性組成物、即ち (a) ポリオレフィン、(b) 第1のエラストマー、(c) 主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマー、からなる組成物であって、(a) 成分と (b) 成分がマトリックスを構成しており、該マトリックス中に (c) 成分が微細な繊維として分散しており、且つ、(c) 成分が、(a) 成分、及び (b) 成分と結合している繊維強化熱可塑性組成物、及び
(B) 第2のエラストマー、を混練してなる繊維強化弾性体であって、第1と第2のエラストマーの合計量100重量部に対し、

ポリオレフィンの割合・・・1～40重量部、主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマーの微細な繊維の割合・・・1～70重量部、であり、且つ、第1のエラストマー及び/又は第2のエラストマーが加硫されている繊維強化弾性体、及びその製造方法に関する。

【0006】本発明の繊維強化弾性体は、繊維強化熱可塑性組成物、即ち (a) ポリオレフィン及び (b) エラストマーからなるマトリックス中に、(c) 熱可塑性ポリアミド等の主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマーの微細な繊維が分散している熱可塑性組成物に、追加のエラストマー即ち第2のエラストマーを混練した組成物である。また、この組成物に更に硫黄などの加硫剤及び必要に応じて加硫助剤を添加して、加硫したものも含む。

【0007】先ず本発明の繊維強化弾性体の製造に用いられる繊維強化熱可塑性組成物及び第2のエラストマーについて説明する。最初に繊維強化熱可塑性組成物について説明する。この繊維強化熱可塑性組成物は、(a) ポリオレフィン、(b) エラストマー（以下第1のエラストマーという）、及び (c) 主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマーを主要な構成成分とし、(a) 成分と (b) 成分とがマトリックスを成しており、(c) 成分の殆どが微細な繊維として当該マトリックス中に分散しているという構造を有している。そして、(c) 成分の微細な短繊維は、当該マトリックスと結合している。

【0008】以下、この繊維強化熱可塑性組成物の (a) 成分、(b) 成分、及び (c) 成分について説明する。

【0009】(a) 成分は、ポリオレフィンであって、80～250℃の融点を有するものである。又、50℃以上のビカット軟化点、特に50～200℃のビカット軟化点をもつものも好ましく用いられる。このようなポリオレフィンとしては、 $C_2 \sim C_8$ のオレフィンの単独重合体や共重合体、及び、 $C_2 \sim C_8$ のオレフィンとスチレンやクロロスチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物との共重合体、 $C_2 \sim C_8$ のオレフィンと酢酸ビニルとの共重合体、 $C_2 \sim C_8$ のオレフィンとアクリル酸或いはそのエステルとの共重合体、 $C_2 \sim C_8$ のオレフィンとメタアクリル酸或いはそのエステルとの共重合体、及び $C_2 \sim C_8$ のオレフィンとビニルシラン化合物との共重合体が好ましく用いられるものとして挙げられる。具体的には、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、線状低密度ポリエチレン、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸プロピル共重合体、エチレン・アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合

体、エチレン・アクリル酸ヒドロキシエチル共重合体、エチレン・ビニルトリメトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルトリエトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルシラン共重合体、エチレン・スチレン共重合体、及びプロピレン・スチレン共重合体、等がある。又、塩素化ポリエチレンや臭素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン等のハロゲン化ポリオレフィンも好ましく用いられる。これらのポリオレフィンは1種のみ用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

【0010】次に(b)成分について説明する。(b)成分は、第1のエラストマーであって、室温でゴム状の所謂エラストマーと呼ばれる高分子ならどのようなでも用い得るが、好ましいものとしてはガラス転移点温度が0℃以下のエラストマー、特に好ましいものとしてはガラス転移点温度が-20℃以下のエラストマーが挙げられる。

【0011】(b)成分として用いられるものとしては、天然ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、ニトリル・クロロプレングム、ニトリル・イソプレングム、アクリレート・ブタジエンゴム、ビニルピリジン・ブタジエンゴム、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンゴム、スチレン・クロロプレングム、スチレン・イソプレングム、カルボキシル化スチレン・ブタジエンゴム、カルボキシル化アクリロニトリル・ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・イソプレンブロック共重合体、カルボキシル化スチレン・ブタジエンブロック共重合体、カルボキシル化スチレン・イソプレンブロック共重合体等のジエン系ゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体、エチレン・ブテンゴム、エチレン・ブテン・ジエン三元共重合体等のポリオレフィン系ゴム、ポリ塩化三フッ素化エチレン、アクリルゴム、エチレンアクリルゴム、フッ素ゴム、水素添加NBR等の、ポリメチレン型の主鎖を有するゴム、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、エピクロロヒドリン重合体、エチレンオキシド・エピクロロヒドリン・アリルグリシジルエーテル共重合体、プロピレンオキシド・アリルグリシジルエーテル共重合体等、主鎖に酸素原子を有するゴム、ポリフェニルメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルエチルシロキサン、ポリメチルブチルシロキサン等のシリコーンゴム、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ニトロソゴム、ポリエステルウレタン、ポリエーテルウレタン等、主鎖に炭素原子の他窒素原子及び酸素原子を有するゴム、等が挙げられる。又、これらのゴムをエポキシ変性したものや、シラン変性、或いはマレイン化したものも好ましく用いられる。

【0012】次に(c)成分について説明する。(c)成分は、主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマーであってシランカップリング剤で変性されたものである。

【0013】主鎖にアミド基を有する熱可塑性ポリマーとしては、熱可塑性ポリアミド及び尿素樹脂が挙げられる。これらの内、好ましいものとしては融点が135℃から350℃のものが挙げられ、特に好ましいものとして融点が150℃から300℃の熱可塑性ポリアミドが挙げられる。

【0014】熱可塑性ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、キシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとピメリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとスベリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとアゼライン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとセバシン酸との重縮合体、テトラメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ドデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、テトラメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、及びドデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体等が挙げられる。

【0015】これらの熱可塑性ポリアミドの内、特に好ましいものとしては、最も好ましいものとしては融点160~265℃の熱可塑性ポリアミドが挙げられ、具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、及びナイロン12等が挙げられる。

【0016】本発明で使用される熱可塑性組成物において、(a)成分と(b)成分はマトリックスを形成している。このマトリックスは、(b)成分が(a)成分中に島状に分散した構造を採っていてもよく、又、その逆に(a)成分が(b)成分中に島状に分散した構造を採っていてもよい。(a)成分と(b)成分は、その界面で互いに結合していることか好ましい。

【0017】(c)成分は、その殆どが微細な繊維として上記マトリックス中に分散している。具体的には、その70重量%、好ましくは80重量%、特に好ましくは90重量%以上が微細な繊維として分散している。(c)成

分の繊維は、平均繊維径が1 μ m以下であることが好ましく、特に好ましい範囲は0.05~0.8 μ mの範囲である。アスペクト比(繊維長/繊維径)は10以上であることが好ましい。そして、(c)成分は、(a)成分及び(b)成分からなる上記マトリックスと、その界面で結合している。これは例えば以下のようにして確かめることができる。まず、(a)成分及び(b)成分のみを溶解する溶媒例えばキシレン等の中で繊維強化熱可塑性組成物を還流し、(a)成分及び(b)成分を除去する。残った(c)成分の繊維を溶媒に溶かし、NMRを測定すると、(a)成分及び(b)成分に由来するピークが観察できる。このことは、当該繊維の表面に(a)成分及び(b)成分が何らかの形で結合していることを示していると考えられる。

【0018】(a)成分、(b)成分、及び(c)成分の割合は次の通りであることが好ましい。(a)成分100重量部に対し(b)成分は10~400重量部の範囲が好ましく、特に20~250重量部の範囲が好ましく、50~200重量部の範囲が最も好ましい。(a)成分100重量部に対し(b)成分の割合が300重量部より多いと、ペレット化の困難な繊維強化熱可塑性組成物しか得られないから好ましくない。(c)成分の割合は、(a)成分100重量部に対し10~400重量部の範囲であることが好ましく、特に5~300重量部の範囲が好ましく、10~300重量部の範囲が最も好ましい。(c)成分の割合が、(a)成分100重量部に対し400重量部を越えると、繊維強化熱可塑性組成物中で(c)成分の微細な繊維が形成されないため、このような繊維強化熱可塑性組成物を用いて繊維強化弾性体を製造しても、強度の高い繊維強化弾性体は得られないからである。

【0019】繊維強化熱可塑性組成物は以下に示すような工程によりして製造できる。本発明の繊維強化熱可塑性組成物は、以下の工程、即ち、(1)(a)成分と(b)成分からなるマトリックスを調製する工程、(2)(c)成分を結合剤と反応させる工程、(3)上記マトリックスと、結合剤と反応させた(c)成分とを溶解、混練する工程、(4)得られた混練物を、(c)成分の融点以上の温度で押し出し、次いで(c)成分の融点より低い温度で延伸及び又は圧延する工程、により製造できる。

【0020】まず、(a)成分と(b)成分からなるマトリックスを調製する工程について説明する。(a)成分と(b)成分からなるマトリックスを調製するには、例えば(a)成分を先に結合剤とともに溶解混練して反応させ、これと(b)成分とを溶解・混練すればよい。又、(a)成分と(b)成分とを結合剤とともに溶解、混練してもよい。溶解、混練は、樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。このような装置としては、バンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機等が挙げられる。

【0021】結合剤の量は、(a)成分100重量部に対し0.1~2.0重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.2~1.0重量部の範囲である。結合剤の量が0.1重量部よりも少ないと、強度の高い組成物が得られず、2.0重量部よりも多いとモジュラスに優れた組成物が得られない。

【0022】結合剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、ノボラック型アルキルフェノールホルムアルデヒド初期縮合物、レゾール型アルキルフェノールホルムアルデヒド初期縮合物、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド初期縮合物、レゾール型フェノールホルムアルデヒド初期縮合物、不飽和カルボン酸及びその誘導体、有機過酸化化物等、高分子のカップリング剤として通常用いられているものを用いることができる。これらの結合剤の内、(a)成分や(b)成分をゲル化させることが少なく且つこれらの成分の界面に強固な結合を形成し得る点で、シランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン等のビニルアルコキシシラン、ビニルトリアセチルシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -[N-(β -メタクリロキシエチル)-N,N-ジメチルアンモニウム(クロライド)]プロピルメトキシシラン、及びスチリルジアミノシラン等、ビニル基、及びアルキロキシ基等他から水素原子を奪って脱離し易い基及び/又は極性基を有するシランカップリング剤が好ましく用いられる。

【0023】結合剤としてシランカップリング剤を用いる際は、有機過酸化化物を併用することができる。有機過酸化化物としては、1分半減期温度が、(a)成分の融点或いは(b)成分の融点のいずれか高い方と同じ温度ないしこの温度より30℃程高い温度の範囲であるものが好ましく用いられる。具体的には1分半減期温度が110~200℃程度のものが好ましく用いられる。かかる有機過酸化化物としては、1,1-ジ- α -ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ジ- α -ブチルパーオキシシクロヘキサノール、2,2-ジ- α -ブチルパーオキシブタン、4,4-ジ- α -ブチルパーオキシバレリン酸 n -ブチルエステル、2,2-ビス(4,4-ジ- α -ブチルパーオキシシクロヘキサノール)プロパン、パーオキシネオデカン酸2,2,4-トリメチルペンチル、パーオキシネオデカン酸 α -ナフチル、パーオキシネオヘキサノ酸 α -ブチル、パーオキシピバリン酸 α -ブチル、パーオキシ酢酸 α -ブチル、パーオキシラウリル酸 α -ブチル、パーオキシ安息香酸 α -ブチル、パーオキシイソフタル酸 α -ブチル等が挙げられる。

【0024】有機過酸化化物の使用量は、(a)成分100重量部に対し0.01~1.0重量部の範囲が好ましい。

【0025】但し、(a)成分と(b)成分とをシランカッ

プリング剤とともに溶解、混練してシラン変性する場合において(b)成分に天然ゴムやポリイソプレン、或いはスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体を用いるときは、有機過酸化物を用いなくてもよい。天然ゴムやポリイソプレン、及びスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体のようにイソプレン構造を持つゴムは、混練時にメカノケミカル反応によって主鎖の切断が起こり、主鎖末端に $-COO\cdot$ 基を有する一種の過酸化物が生成し、これが上記の有機過酸化物とほぼ同様の作用をすると考えられるからである。

【0026】次に(c)成分を上記マトリックスと混練する工程について説明する。(c)成分は、予め結合剤と溶解混練して反応させてから上記マトリックスと溶解混練してもよいし、結合剤の存在下で上記マトリックスと溶解混練してもよい。溶解混練は、樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置、例えばバンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、及び二軸混練機等で行うことができることは、上記マトリックス調製の場合と同様である。

【0027】(c)成分に対する結合剤の割合は、(c)成分と結合剤の合計量を100重量%としたとき、0.1~5.5重量%の範囲が好ましく、0.2~5.5重量%の範囲が特に好ましく、0.2~3重量%の範囲が最も好ましい。

【0028】結合剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、ノボラック型アルキルフェノールホルムアルデヒド初期縮合物、レゾール型アルキルフェノールホルムアルデヒド初期縮合物、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド初期縮合物、レゾール型フェノールホルムアルデヒド初期縮合物、不飽和カルボン酸及びその誘導体、有機過酸化物等、高分子のカップリング剤として通常用いられているものを用いることができる。これらの結合剤の内、(c)成分をゲル化させることが少なく、且つマトリックスとの界面に強固な結合を形成し得る点で、シランカップリング剤が最も好ましい。シランカップリング剤としては、アルキルオキシ基等、脱水反応や脱アルコール反応等により(c)成分の $-NHC=O$ 結合の窒素原子と結合を形成し得る基を有するものが挙げられる。かかるシランカップリング剤としては、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン等のビニルアルコキシシラン、ビニルトリアセチルシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -[N-(β -メタクリロキシエチル)-N,N-ジメチルアンモニウム(クロライド)]プロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、及びスチリルジアミノシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0029】この工程において、マトリックスと(c)成

分とを溶解、混練する温度は、(c)成分の融点以上である必要がある。(C)成分の融点よりも低い温度で溶解、混練を行っても、混練物は、マトリックス中に(c)成分の微細な粒子が分散した構造にはならず、従って、係る混練物を紡糸、延伸しても、(c)成分は微細な繊維にはなり得ないからである。又、混練温度は、(a)成分のポリオレフィンの融点又はビカッ軟化点以上の温度であることが好ましい。

【0030】上記工程で得られた混練物を、紡糸口金或いはインフレーションダイ又はTダイから押し出し、次いでこれを延伸又は圧延する。

【0031】この工程においては、紡糸又は押出によって、混練物中の(c)成分の微粒子が繊維に変形する。この繊維は、それに引き続く延伸又は圧延によって延伸処理され、より強固な繊維となる。従って、紡糸及び押出は(c)成分の融点以上の温度で実施する必要があり、延伸及び圧延は(c)成分の融点よりも低い温度で実施する必要がある。

【0032】紡糸又は押出、及びこれに引き続く延伸或いは圧延は、例えば、混練物を紡糸口金から押し出して紐状乃至糸状に紡糸し、これをドラフトを掛けつつボビン等に巻き取る等の方法で実施できる。ここでドラフトを掛けるとは、紡糸速度よりも巻取速度を高くとることをいう。巻取速度/紡糸速度の比(ドラフト比)は1.5~100の範囲とすることが好ましく、2~50の範囲とすることが特に好ましい。最も好ましいドラフト比の範囲は3~30である。

【0033】この工程は、この他、紡糸した混練物を圧延ロール等で連続的に圧延することによっても実施できる。更に、混練物をインフレーション用ダイやTダイから押し出しつつ、これをドラフトを掛けつつロール等に巻き取ることによっても実施できる。又、ドラフトを掛けつつロールに巻き取る代わりに圧延ロール等で圧延してもよい。

【0034】延伸或いは圧延後の繊維強化熱可塑性組成物はペレットとすることが好ましい。繊維強化熱可塑性組成物は、ペレットとすることによって追加のエラストマー即ち第2のエラストマーと均一に混練できるからである。

【0035】次に、第2のエラストマーについて説明する。

【0036】第2のエラストマー、即ち追加のエラストマーとしては、先に繊維強化熱可塑性組成物の(b)成分の第1のエラストマーとして用いられたものと同様のものが用いられる。従って、室温でゴム状の所謂エラストマーと呼ばれる高分子ならどのようなものでも第2のエラストマーとして用い得るが、好ましいものとしてはガラス転移点温度が0℃以下のエラストマー、特に好ましいものとしてはガラス転移点温度が-20℃以下のエラストマーが挙げられる。

【0037】第2のエラストマーとして用いられるものとしては、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、ニトリル・クロロプレンゴム、ニトリル・イソプレンゴム、アクリレート・ブタジエンゴム、ビニルピリジン・ブタジエンゴム、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンゴム、スチレン・クロロプレンゴム、スチレン・イソプレンゴム、カルボキシル化スチレン・ブタジエンゴム、カルボキシル化アクリロニトリル・ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・イソプレンブロック共重合体、カルボキシル化スチレン・ブタジエンブロック共重合体、カルボキシル化スチレン・イソプレンブロック共重合体等のジエン系ゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体、エチレン・ブテンゴム、エチレン・ブテン・ジエン三元共重合体等のポリオレフィン系ゴム、ポリ塩化三フッ素化エチレン、アクリルゴム、エチレンアクリルゴム、フッ素ゴム、水素添加NBR等の、ポリメチレン型の主鎖を有するゴム、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、エビクロロヒドリン重合体、エチレンオキシド・エビクロロヒドリン・アリルグリシジルエーテル共重合体、プロピレンオキシド・アリルグリシジルエーテル共重合体等、主鎖に酸素原子を有するゴム、ポリフェニルメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルエチルシロキサン、ポリメチルブチルシロキサン等のシリコンゴム、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ニトロソゴム、ポリエステルウレタン、ポリエーテルウレタン等、主鎖に炭素原子の他窒素原子及び酸素原子を有するゴム、が挙げられる。第2のエラストマーとしてはこれらのゴムを1種のみもちいてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0038】第2のエラストマーは、第1のエラストマーと同一であってもよく異なってもよい。

【0039】本発明の繊維強化弾性体においては、第1と第2のエラストマーの合計量100重量部に対し、ポリオレフィンの割合は1〜40重量部、好ましくは2〜30重量部、主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマーの微細な繊維の割合は1〜70重量部、好ましくは2〜55重量部である。ポリオレフィンの割合が40重量部よりも多いと、ゴム弾性のない繊維強化弾性体しか得られないという問題がある。一方、ポリオレフィンの割合が1重量部より少ないと、繊維強化弾性体の物性、特に耐疲労性が著しい方向性をもつようになり、繊維の配向と直角の方向の物性が低くなるから好ましくない。微細な繊維の割合が1重量部より少ないと、モジュラスの低い繊維強化弾性体しか得られない。一方、微細な繊維の割合が40重量部より多いと、伸びの小さな繊維強化

弾性体しか得られない。

【0040】本発明の繊維強化弾性体は、上に述べた繊維強化熱可塑性組成物と第2のエラストマーを混練して製造することができる。得られる繊維強化弾性体中の第1と第2のエラストマーの合計量に対するポリオレフィン及び微細な繊維の割合が上記の範囲内であれば、第2のエラストマーと繊維強化熱可塑性組成物との混練割合は特に限定されないが、第2のエラストマーと繊維強化熱可塑性組成物との重量比が20/1〜0.1/1、特に10/1〜0.5/1の範囲が、混練操作が行い易い点で好ましい。

【0041】繊維強化熱可塑性組成物と第2のエラストマーの混練温度は、当該繊維強化熱可塑性組成物中の微細な短繊維を構成する熱可塑性ポリマーの融点よりは低い必要がある。この熱可塑性ポリマーの融点より高い温度で混練すると、繊維強化熱可塑性組成物中の微細な短繊維が溶けて球状の粒子等に変形してしまうから好ましくない。

【0042】又、繊維強化熱可塑性組成物としてはペレット状のものをを用いることが好ましい。ペレット状の繊維強化熱可塑性組成物を用いれば、繊維強化熱可塑性組成物は第2のエラストマーと均一に混練でき、微細な繊維が均一分散した繊維強化弾性体が容易に得られるからである。

【0043】尚、この混練の際、必要に応じて、各種加硫剤及び加硫助剤と一緒に混練してもよい。このときの加硫剤の量は、第1及び第2のエラストマーの合計量100重量部に対して0.1〜5.0重量部、特に0.5〜3.0重量部の範囲が好ましい。加硫助剤の量は、第1及び第2のエラストマーの合計量100重量部に対して0.01〜2.0重量部、特に0.1〜1.0重量部の範囲が好ましい。

【0044】加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウム等の金属酸化物等が用いられる（加硫剤についてももう少し具体的に列挙した方がよいと思われます）。加硫助剤としてはアルデヒド・アンモニア類、アルデヒド・アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバメート、キサンテート等が用いられる。本発明の繊維強化弾性体に加硫剤等を添加した場合の加硫温度は、100〜180℃程度が好ましい。但し、加硫温度は、繊維強化弾性体中の微細な繊維を構成する熱可塑性樹脂の融点よりも低い温度である必要がある。この熱可塑性樹脂の融点以上の温度で加硫を行うと、折角繊維強化熱可塑性組成物の調製の段階で形成された繊維が溶けてしまい、モジュラスの高い繊維強化弾性体が得られないからである。

【0045】本発明の繊維強化弾性体には、このほか、カーボンブラック、ホワイトカーボン、活性炭酸カルシウム、超微粉珪酸マグネシウム、ハイスチレン樹脂、フ

エノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂等の等の補強剤、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、亜鉛華、珪藻土、再生ゴム、粉末ゴム、エポナイト粉等各種の充填剤、アミン・アルデヒド類、アミン・ケトン類、アミン類、フェノール類、イミダゾール類、含硫黄系酸化防止剤、含燐系酸化防止剤などの安定剤、及び各種含量を含んでいてもよい。

【本発明の効果】

【0046】本発明の繊維強化弾性体は、モジュラスや耐疲労性については、従来の繊維強化弾性体と比較して方向性が少なく、繊維の配向方向と直角の方向のモジュラスや耐疲労性も優れている。本発明の繊維強化弾性体は、各種のエラストマーと、繊維強化熱可塑性組成物、即ちポリオレフィンと第1のエラストマー中に熱可塑性ポリアミド等からなる微細な繊維が分散した組成物を混練して製造できる。この繊維強化熱可塑性組成物は極めて容易にペレット化できるから、第2のエラストマーと極めて容易に且つ均一に混練でき、本発明の繊維強化弾性体が容易に得られる。又、この混練は一軸混練機や二軸混練機等のスクリュ混練機を用いて行えるので、繊維強化熱可塑性組成物のペレットと第2のエラストマーを自動的に供給する装置をスクリュ混練機に付加することにより、本発明の繊維強化弾性体の無人生産も容易に行える。

【0047】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して、本発明について具体的に説明する。実施例及び比較例において、繊維強化熱可塑性組成物中の(c)成分の分散形状の観察、及び得られた繊維強化弾性体のモジュラス、引張強度、伸び、及び定加重疲労について以下のようにして測定した。

(1)繊維強化熱可塑性組成物中の(c)成分の分散形状の観察：各サンプルのペレットをo-ジクロルベンゼンとキシレンの混合溶媒（容量比50：50）中で100℃で還流して中のポリオレフィン及びエラストマーを抽出、除去し、残った繊維を電子顕微鏡で観察した。

(2)繊維強化弾性体のモジュラス、引張強度、及び伸び：繊維強化弾性体を打ち抜いて3号ダンベルとし、これについてJISK6251に準拠して測定した。

(3)繊維強化弾性体の定加重疲労強度
繊維強化弾性体を打ち抜いて3号ダンベルとし、これに70kg/cm²の荷重を繰り返し掛けて引っ張り、ダンベルが切断するまでの回数で評価した。

【0048】〔繊維強化熱可塑性組成物の調製〕

【0049】〔サンプル1〕

(a)成分として、ポリプロピレン（宇部興産株式会社製、ウベポリプロ J109 融点165～170℃、メルトフローインデックス9g/10分）を用い、(b)成分として天然ゴム（NR、SMR-L）を、(c)成分

としてナイロン6（宇部興産製、宇部ナイロン1030 B、融点215～220℃、分子量30,000）を用いた。(a)成分は、当該(a)成分100重量部に対し0.5重量部のアーマタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、及び0.1重量部の4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレリン酸n-ブチルエーテルと熔融混練して変性した。(c)成分は、当該(c)成分100重量部に対し1.0重量部のN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシランと熔融混練して変性した。先ず、上記のようにして変性した(a)成分100重量部を、(b)成分100重量部とバンバリー型ミキサーで混練しマトリックスを調製した。これを170℃でダンブ後ペレット化した。次いでこのマトリックスと(c)成分100重量部を、240℃に加温した二軸混練機で混練し、混練物をペレット化した。得られた混練物を245℃にセットした一軸押出機で紐状に押し出し、ドラフト比10で引き取りつつペレタイザーでペレット化した。得られたペレットをo-ジクロルベンゼンとキシレンの混合溶媒中で還流して、ポリオレフィン及びNRを除去し、残った繊維の形状や直径を電子顕微鏡で観察したところ、平均繊維径0.2μmの繊維で有ることが確認できた。

【0050】〔サンプル2〕(c)成分のナイロン6の割合を、(a)成分のポリプロピレン100重量部に対し200重量部に増量した以外は、サンプル1と同様にし、サンプル2を調製し、これをペレット化した。得られたペレットをo-ジクロルベンゼンとキシレンの混合溶媒中で還流して、ポリオレフィン及びNRを除去し、残った繊維の形状や直径を電子顕微鏡で観察したところ、平均繊維径0.2μmの繊維で有ることが確認できた。

【0051】〔サンプル3〕(b)成分のNRの割合を200重量部、(c)成分のナイロン6の割合を100重量部とし、(a)成分のポリプロピレンを使用しなかった以外は、サンプル1と同様にし、サンプル3を調製した。得られたサンプル3をo-ジクロルベンゼンとキシレンの混合溶媒中で還流して、ポリオレフィン及びNRを除去し、残った繊維の形状や直径を電子顕微鏡で観察したところ、平均繊維径0.2μmの繊維で有ることが確認できた。しかしサンプル3はうまくペレット化できなかった。

【0052】〔サンプル4〕(a)成分のポリプロピレンを100重量部、(b)成分の天然ゴムを75重量部、(c)成分のナイロン6を87.5重量部とした以外は、サンプル1と同様にし、サンプル4を調製し、これをペレット化した。得られたペレットをo-ジクロルベンゼンとキシレンの混合溶媒中で還流して、ポリオレフィン及びNRを除去し、残った繊維の形状や直径を電子顕微鏡で観察したところ、平均繊維径0.2μmの繊維で有ることが確認できた。

【0053】以上、サンプル1～4の各成分の割合及びナイロン6の繊維の形状を表1に示す。

【0054】

【表1】

		サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4
各成分の割合 (重量比)	PP	100	100	—	75
	NR	100	100	100	100
	ナイロン6	100	200	50	87.5
ペレット化の可否		可能	可能	不可能	可能
PA6 (ナイロン6)の 形状	形態	微細繊維	微細繊維	微細繊維	微細繊維
	平均径(μm)	0.2	0.2	0.2	0.2
	長さ(μm)	> 15	> 15	> 15	> 15

【0055】〔実施例1～6〕表2に示す処方に従い、繊維強化熱可塑性組成物(サンプル1、サンプル2)、第2のエラストマー(NR)、カーボンブラック(HAF)、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤(N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、S10-NA)、加硫促進剤(N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、NS)を配合した。配合手順は、160℃にセットしたブラベンダープラストグラフに、NRと繊維強化熱可塑性組成物を投入し30秒間素練りし、次いでカーボンブラック、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤を投入し4分間混練後、80℃にセットしたオープンロール上で硫黄及び加硫促進剤を配合した。得られた配合物を145℃で30分間加硫して繊維強化弾性体を得た。繊維強化熱可塑性組成物中のNRと第2のエラストマーとして添加したNRの合計に対するナイロン6の微細な繊維の割合は、5重量%(実施例1)から50重量%(実施例6)の範囲であった。実施例1～6の強化弾性体は、全て、ナイロン6の微細な繊維がNR中に均一に分散していた。又、モジュラス(100%、300%)、引張強さ、及び伸びを測定したところ、100%モジュラスは66kg/cm²(実施例1)～254kg/cm²(実施例6)と、ナイロンの微細な繊維の全くない弾性体(比較例2)の21kg/cm²と比較して極めて高い値となっていた。これは300%モジュラスの場合についても同様であった。結果を表2に示す。

【0056】〔比較例1〕表3に示す処方に従って、繊維強化熱可塑性組成物(サンプル3)、第2のエラストマー(NR)、カーボンブラック(HAF)、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤(N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、S10-NA)、加硫促進剤(N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、NS)を配合

した。配合は実施例1～6と同様の手順でおこない、得られた配合物を145℃で30分間加硫して繊維強化弾性体を得た。繊維強化熱可塑性組成物中のNRと第2のエラストマーとして添加したNRの合計に対するナイロン6の微細な繊維の割合は30重量%であった。この強化弾性体中のナイロン6の微細な繊維の分散は不良であった。又、モジュラス(100%、300%)、引張強さ、及び伸びを測定したところ、100%モジュラスは174kg/cm²と高かったものの、伸びは110%しかなかった。結果を表2に示す。

【0057】〔比較例2〕繊維強化熱可塑性組成物を配合せず、代わりにNRの割合を100重量部に増やした他は、実施例1と同様にして弾性体を調製した。得られた弾性体には、ナイロン6の微細な繊維は殆ど見られなかった。モジュラス(100%、300%)、引張強さ、及び伸びを測定したところ、100%モジュラスは21kg/cm²、300%モジュラスは109kg/cm²であり、本願実施例1～6のそれと比べ極めて低い値であった。結果を表2に示す。

【0058】〔実施例7〕第2のエラストマーとしてNRを75重量部、BR(UBEPOL BR)を20重量部用いた以外は実施例1と同様にして繊維強化弾性体を得た。繊維強化熱可塑性組成物中のNRと第2のエラストマーとして添加したNR及びBRの合計に対するナイロン6の微細な繊維の割合は5重量%であった。この強化弾性体中のナイロン6の微細な繊維の分散は良好であった。又、モジュラス(100%、300%)、引張強さ、及び伸びを測定したところ、100%モジュラスは62kg/cm²、300%モジュラスは182kg/cm²と高く、伸びも450%と高かった。結果を表2に示す。

【0059】〔比較例3〕繊維強化熱可塑性組成物を配合せず、NRの割合を80重量部に増やした他は、実施例1と同様にして弾性体を調製した。得られた弾性体には

は、ナイロン6の微細な繊維は殆ど見られなかった。モジュラス(100%、300%)、引張強さ、及び伸びを測定したところ、100%モジュラスは27kg/cm²、300%モジュラスは131kg/cm²であり、本願実施例

7のそれと比べ極めて低い値であった。結果を表2に示す。

【0060】

【表2】

	実 施 例							比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
繊維強化熱可塑性組成物 (SHP) (重量部)	15 (15)	30 (30)	60 (60)	20 (20)	60 (60)	100 (100)	15 (15)	90 (90)	— (—)	— (—)
第2のエラストマー (重量部)	NR (85)	NR (90)	NR (80)	NR (95)	NR (85)	NR (75)	NR (75) BR (20)	NR (40)	NR (100)	NR (75) BR (20)
カーボンブラック(HAF) (重量部)	40									
プロセスオイル (重量部)	10	同	同	同	同	同	同	同	同	同
亜鉛華 (重量部)	3									
ステアリン酸 (重量部)	2									
810NA (重量部)	1	左	左	左	左	左	左	左	左	左
NS (重量部)	0.5									
硫黄 (重量部)	2.5									
SHP中の繊維及び第2 のエラストマーの割合 (重量部)	5	10	20	10	30	50	5	30	0	0
繊維の分散性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	—	—
物 性	100%モジュラス(kg/cm ²)	66	105	164	104	216	254	62	174	21
	300%モジュラス(kg/cm ²)	184	219	280	221	302	—	182	—	109
	引張強さ(kg/cm ²)	320	315	310	318	318	285	286	134	325
	伸び(%)	460	420	370	430	330	140	450	110	590

【0061】〔実施例8～10〕表3に示す処方に従い、繊維強化熱可塑性組成物(サンプル4)、第2のエラストマー(NR)、カーボンブラック(HAF)、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤(N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、810-NA)、加硫促進剤(N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、NS)を配合した。配合及び加硫は、実施例1～6と同様に行って繊維強化弾性体を得た。繊維強化熱可塑性組成物中のNRと第2のエラストマーとして添加したNRの合計に対するナイロン6の微細な繊維の割合は、3重量%(実施例8)から7重量%(実施例10)の範囲であった。実施例8～10の強化弾性体は、全て、ナイロン6の微細な繊維がNR中に均一に分散していた。これらの強化弾性体について、モジュラス(100%、200%、300%)、引張強さ、伸び、及び定荷重疲労(荷重70kg/cm²)等の物性を測定した。これらの繊維強化弾性体は、モジュラス、引張強さ、伸び、及び定荷重

疲労等が、繊維の入っていない比較例2の加硫ゴムと比較して格段に優れているだけでなく、モジュラスと定荷重疲労については、方向性が少ないことが判った。結果を表3に示す。

【0062】〔比較例4〕繊維強化熱可塑性組成物を配合せず、代わりにNRの割合を100重量部に増やした他は、実施例8と同様にして弾性体を調製した。得られた弾性体には、ナイロン6の微細な繊維は殆ど見られなかった。この強化弾性体について、モジュラス(100%、200%、300%)、引張強さ、伸び、及び定荷重疲労(荷重70kg/cm²)等の物性を測定した。モジュラスと定荷重疲労については方向性は殆ど無かったものの、実施例8～10の値に比べ格段に低かった。結果を表3に示す。

【0063】〔比較例5〕繊維強化熱可塑性組成物に(a)成分の含まれていないサンプル3を15重量部用い、第2のエラストマー(NR)の量を90重量部とした以外は、実施例8と同様にして繊維強化弾性体を調製

した。繊維強化熱可塑性組成物中のNRと第2のエラストマーとして添加したNRの合計に対するナイロン6の微細な繊維の割合は、5重量%であった。この強化弾性体について、モジュラス(100%、200%、300%)、引張強さ、伸び、及び定荷重疲労(荷重70kg/cm²)等の物性を測定した結果、比較例4の繊維強化弾

性体は、モジュラス及び引張強については、繊維の配向方向については、実施例2のものと殆ど差がない値を示したが、繊維の配向と直角方向のモジュラス及び耐疲労性特性は極めて悪かった。結果を表3に示す。

【0064】

【表3】

		実 施 例						比 較 例			
		8		9		10		4		5	
繊維強化熱可塑性組成物 (SHP) (重量部)		77/4 (9)		77/4 (15)		77/4 (21)		— (—)		77/3 (15)	
第2のエラストマー (重量部)		NR (96.6)		NR (94.3)		NR (92)		NR (100)		NR (90)	
カーボンブラック(CBP) (重量部)		40									
プロセスオイル (重量部)		10		同		同		同		同	
亜鉛華 (重量部)		3									
ステアリン酸 (重量部)		2									
IPPD (重量部)		1		左		左		左		左	
NS (重量部)		0.8									
硫黄 (重量部)		1.5									
SHP中の エラストマー及び第2 の エラストマーの 合計量に対する 繊維の割合 (重量部)		3		5		7		0		5	
繊維の分散性		良好		良好		良好		—		不良	
物 性	繊維の配向方向に対し	平行	垂直	平行	垂直	平行	垂直	平行	垂直	平行	垂直
	100%モジュラス(kg/cm ²)	44	29	61	37	91	46	24	21	64	29
	200%モジュラス(kg/cm ²)	102	79	123	94	158	107	73	62	115	76
	300%モジュラス(kg/cm ²)	168	143	187	159	219	171	136	119	166	128
	引張強さ (kg/cm ²)	272	240	262	235	258	208	298	272	271	251
	伸び (%)	480	470	430	430	370	360	560	540	530	530
	定荷重疲労 (回)	650	490	810	590	1180	770	360	350	810	200
	引き裂き強度 (N/mm)	78		81		82		76		—	
硬度 (JIS-A型)	70		73		77		61		68		

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08L 77/00

101/00

識別記号

LQS

LSY

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(7 2) 発 明 者 和 田 達 郎
千 葉 県 市 原 市 五 井 南 海 岸 8 番 の 1 宇 部 興
産 株 式 会 社 千 葉 研 究 所 内